



(11)Publication number:

2000-111705

(43) Date of publication of application: 21.04.2000

(51)Int.CI.

G02B 1/11

(21)Application number: 10-285001

(71)Applicant: HITACHI LTD

HITACHI DEVICE ENG CO LTD

(22)Date of filing:

07.10.1998

(72)Inventor: ISHIKAWA TAKAO

KAMOTO DAIGORO

**OISHI TOMOJI** TAKAHASHI KEN

**UCHIYAMA NORIKAZU** 

**MIURA SEIJI** 

**NISHIZAWA SHOKO** 

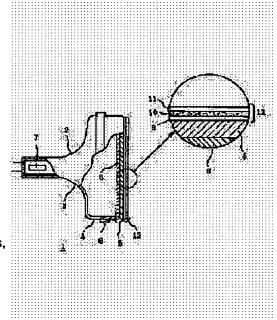
TOJO TOSHIO

#### (54) DISPLAY DEVICE

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a display device which is provided with a surface treated film with low reflection, low resistance, and wavelength selective absorption effect by forming a surface treated film in which luminous transmittance and luminous reflectivity is respectively a specific rate or less, and the absolute value of the differential value of a reflectivity curve is a specific value or less, and the reflectivity curve is made flat.

SOLUTION: This display device is provided with a surface treated film in which luminous transmittance is 85% or less, luminous reflectivity is 2% or less, the absolute value of the differential value of a reflectivity curve is 2 or less, and the reflectivity curve is made flat. For example, a high precise cathode ray tube 1 is provided with an envelope 2 made of glass, and the envelope 2 is provided with a neck 3 and a face plate 5 sealed by flit glass continuing from the neck 3. A fluorescent screen is provided on the inner face of the face plate 5. Then, a reflective charge preventing film 12 with a waveform selective absorption effect being this surface treated film is provided on the outer surface of the face plate 5 of the cathode ray tube 1.



#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

IGE BL ... (USPTO)

## (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-111705 (P2000-111705A)

(43)公開日 平成12年4月21日(2000.4.21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

酸別配号

FΙ

テーマコート\*(参考)

G02B 1/11

G 0 2 B 1/10

A 2K009

### 審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平10-285001

. . · • (22)出願日

平成10年10月7日(1998.10.7)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71)出願人 000233088

日立デバイスエンジニアリング株式会社

千葉県茂原市早野3681番地

(72)発明者 石川 敬郎

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 100068504

弁理士、小川 勝男

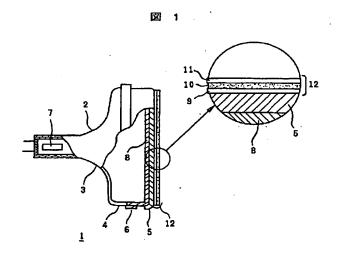
最終頁に続く

#### (54)【発明の名称】 表示装置

#### (57)【要約】

【課題】低抵抗且つ高屈折率の薄膜により、波長選択吸 収効果と反射帯電防止効果を有する高精細表示装置を提 供する。

【解決手段】酸化物あるいは金属薄膜を積層してなる反 射帯電防止膜付き髙精彩表示装置において、表示装置表 面に、反射率の異なる酸化物あるいは金属の膜が3層以 上積層してなり、積層膜の構成が表面より数えて高反射 率膜より下層に、色素を含有した吸収膜が配置されてい る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】表示而に、視感透過率が85%以下で、視感反射率が2%以下であり、反射率曲線の微分値の絶対値が2以下であるような反射率曲線が平坦化している膜を有することを特徴とする表示装置。

【請求項2】請求項1において、該膜が、450nm, 570nm, 650nm付近に選択吸収が有り、抵抗値が10000Ω/□以下である表示装置。

【請求項3】表示面表面に設けられた保護膜、導電膜、吸収膜からなる3層以上の積層膜を有し、該積層膜の構成が導電膜より表示面側に色素を含有した吸収膜が配置されていることを特徴とする表示装置。

【請求項4】請求項3において、前記積層膜が、視感透過率が85%以下で、視感反射率が2%以下であり、反射率曲線の微分値の絶対値が2以下であるような反射率曲線が平坦化していて、抵抗値が100000/□以下であることを特徴とする表示装置。

【請求項5】請求項3において、前記導電膜が金属のAg, Pd, Pt, Cu, Cr, Auのうち少なくとも一種から成ることを特徴とする表示装置。

【請求項6】請求項3において、前記吸収膜に含有される色素が450nmに吸収がある染料及び顔料、570nmに吸収がある染料及び顔料、650nmに吸収がある染料及び顔料のうち少なくとも一種からなることを特徴とする表示装置。

【請求項7】表示装置において、表示面表面に、保護膜、導電膜、吸収膜を積層してなり、積層膜の構成が外表面より数えて第1層が $SiO_2$ を主体とする保護膜で、第2層がAg, Pd, Pt, Cu, Cr, Au のうち少なくとも一種の金属からなる導電膜であって、第3層が色素を含有した吸収膜であることを特徴とする表示装置。

【請求項8】請求項7において、前記積層膜が、視感透過率が85%以下で、視感反射率が2%以下であり、抵抗値が10000√□以下であることを特徴とする表示装置。

【請求項9】請求項7において、前記積層膜が、450 nm付近の吸収が75%以下で、570 nm付近の吸収が65%以下で、650 nm付近の吸収が75%以下であって、視感反射率が1%以下であり、反射率曲線が平坦化していて、抵抗値が1000Ω/□以下であることを特徴とする表示装置。

【請求項10】表示面表面に設けられた保護膜, 導電膜, 吸収膜からなる3層以上の積層膜を有し、該積層膜の構成が導電膜より表示面側に色素を含有した吸収膜が配置されていることを特徴とするブラウン管。

【請求項11】表示面に、視感透過率が85%以下で、 視感反射率が2%以下であり、反射率曲線の微分値の絶 対値が2以下であるような反射率曲線が平坦化している 膜を有することを特徴とするブラウン管。 【請求項12】請求項1乃至9のいずれかにおいて、前記表示装置がプラズマディスプレイであることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は表示装置に係り、特にブラウン管、プラズマディスプレイなどの表示装置の表面処理膜であって、表示装置の高精彩化するものである。

[0002]

【従来の技術】表示装置の高精彩化を目的として、表示面の表面に各種表面処理膜が形成されるようになってきている。例えば、特開平4-334853 号公報に見られる反射帯電防止膜が形成されているもののほか、特開平4-144738 号公報に記載のようにブラウン管のRGB発光の発光スペクトルが幅広く、色のにじみが生じるために色素添加により発光スペクトルのサイドバンドを選択的に吸収させ、発光体の色純度を向上させる波長選択吸収膜が付いているものがある。

【0003】このうち、反射帯電防止膜は、屈折率の異なる酸化物薄膜を積層して、光の干渉作用により反射防止効果を持たせるものがあり、SiO膜を上層にITO(Sn添加InO)膜を下層に積層したものが主流で、さらにこの反射防止膜はITO膜が導電性膜であることから、帯電防止効果がある。さらに、ブラウン管の表面処理膜は、帯電防止効果だけでなく電磁シールドとしての機能が要求されている。

【0004】また、波長選択吸収膜は赤紫系の色素を薄膜中に添加して、緑と赤の発光スペクトルのサイドバンドを吸収させたものがあり、高コントラスト化したプラウン管を提供しているものである(東芝レビュー、45巻、No.10,p831(1990))。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来技術では高精彩ブラウン管の開発にまだ不十分な点がある。 従来、低反射,低抵抗かつ波長選択吸収効果を持つ表面 処理膜を形成した高精彩ブラウン管は開発されていない。ブラウン管の高コントラスト化については、色素を 添加した波長選択性と屈折率差のある膜を積層し反射 を制御した反射防止特性が求められている。色素を添加した場合、色素の吸収波長領域で屈折率が変化することが知られている。光の干渉作用により反射防止を行う場合、色素の屈折率の異常分散により屈折率が変化するために光の干渉作用に悪影響が生じる。このため反射率曲 線は平坦化せずうねりを生じ、反射率が上がるなど異常な領域が生じ反射防止膜としての性能が損なわれる。

【0006】ここで色素添加時の反射率変化を考えると、赤、青、緑の色素を添加した場合それぞれの吸収領域で屈折率は波長が小さくなるに従い、一旦大きくなり、次いで小さくなるというように変化するため、上下

層の膜の屈折率の関係が逆転し反射率の制御が困難となる。また、積層膜に色素を添加した場合上層に添加するか、下層に添加するかによって反射率曲線が変化する。 従って、特定波長において反射率を減少させることは色素の屈折率変化を用いれば可能であるが、屈折率が反転する領域では、上下層の膜の屈折率が逆転してしまうために、反射率は大きくなってしまう。

【0007】しかし、色素の添加により膜の屈折率は、酸化物の屈折率と色素の屈折率が平均化し、結果としてもとの高屈折率の酸化物より小さな値となる。従って、反射率曲線としては上下層の屈折率差が小さくなるためにボトムの値が大きくなってしまう。

【0008】さらに、ブラウン管には帯電防止や電磁シールドとしての機能が要求されるために、低抵抗の膜が必要である。現在最も広範囲に使用されているものがITOであるが、ITOにも色素を添加すると、抵抗値が大きくなってしまう。また、波長選択吸収効果を高めるため色素濃度の高濃度化が進められ、抵抗値はより大きくなる方向となり低抵抗化の要求とは逆行する。

【0009】本発明の目的は、低反射、低抵抗かつ波長 選択吸収効果のある表面処理膜を形成した表示装置を提 供することにある。

#### [0010]

【課題を解決するための手段】上記目的を解決するために本発明は、表示装置において、視感透過率が85%以下で、視感反射率が2%以下であり、反射率曲線の微分値の絶対値が2以下で反射率曲線が平坦化している表面処理膜を設けることを特徴とする。また、450nm,570nm,650nm付近に選択吸収が有り、シート抵抗抵抗値が100000/□以下であることを特徴とする

【0011】本発明の波長選択吸収反射帯電防止膜付き高精彩表示装置は、表示装置表面に保護膜、導電膜、吸収膜を3層以上積層してなり、積層膜の構成が表面とり数えて導電膜より下層に、色素を含有した吸収膜が配置されている。さらに、視感透過率が85%以下で、視感反射率が2%以下であり、反射率曲線が平坦化していて、抵抗値が100000/□以下である。このうち、導電膜は金属のAg、Pd、Pt、Cu、Cr、Auのうち少なくとも一種から成っている。また、導電性酸や物であるATO(アンチモン添加SnO₂)、ITOを用いることができる。色素を含有した吸収膜が450nmに吸収がある染料及び顔料、570nmに吸収がある染料及び顔料、570nmに吸収がある染料及び顔料、650nmに吸収がある染料及び顔料、650nmに吸収がある染料及び顔料、650nmに吸収がある染料及び顔料、650nmに吸収がある染料及び顔料、650nmに吸収がある染料及び顔料、650nmに吸収がある染料及び顔料、650nmに吸収がある染料及び顔料のうち少なくとも一種からなる。

【0012】本発明の波長選択吸収反射帯電防止膜付き 高精彩表示装置は表示装置表面に、保護膜、導電膜、吸 収膜を積層してなり、積層膜の構成が表面より数えて第 1層がSiO2を主体とする保護膜で、第2層がAg、 Pd、Pt、Cu、Crのうち少なくとも一種の金属か らなる導電膜であって、第3層が色素を含有した吸収膜で、視感透過率が85%以下で、視感反射率が2%以下であり、反射率曲線の微分値が2以下で反射率曲線が平坦化していて、抵抗値が10000/□以下である。さらに、450nm付近の吸収が75%以下で、570nm付近の吸収が65%以下で、650nm付近の吸収が75%以下であって、視感反射率が1%以下であり、反射率曲線が平坦化していて、抵抗値が10000/□以下としたものである。

【0013】更に本発明は波長選択吸収反射帯電防止膜をブラウン管及びプラズマディスプレイ等の表示装置に 適用したものである。

【0014】ここで、保護膜とはSiO2を主体とする膜で積層してなる表面処理膜の強度を保つためのものである。導電膜とは金属や導電性の酸化物からなり帯電防止及び電磁波シールドを行う。また、保護膜と導電膜の2層によって反射防止を行っている。吸収膜とは色素を含有した膜で波長選択吸収の機能を果す膜である。

【0015】色素を添加した場合、色素の吸収波長で膜 の屈折率が変化する。このため光の干渉作用により反射 防止を行うと、屈折率が変化するために光の干渉作用に 影響が生じる。屈折率の変化を少なくして反射率曲線を 平坦化することは困難である。特に波長選択吸収効果を 大きくするため、色素の添加量を多くすると、吸収域に おける屈折率の変化が著しい。反射防止膜の反射率は、 380nm~780mmの可視光領域における膜の反射率 に、各波長の視感感度を掛けて求めた曲線の面積である 視感反射率として表される。視感感度は555nmが 1.0 で、555nmを基準に両サイドに波長がずれる に従い小さくなり、380,780nmで0となる。視 感反射率はこのような視感感度と反射率曲線の積である ために、555nmの値が小さく、更に反射率曲線が平 坦でU字曲線より直線に近い状態でないと小さくならな い。色素を添加して屈折率の変化が大きくなると、反射 率曲線は平坦化しないため、視感反射率は小さくできな い。とくに赤色系の色素を添加する場合は、その吸収波 長は視感感度の高い540~590nmであり、屈折率 の変化が視感反射率に与える影響が大きい。以上のよう に色素を添加した波長選択吸収反射防止膜を作成して視 感反射率を小さくすることは困難である。

【0016】そこで、色素を添加して波長選択吸収特性を与え更に反射防止膜とするため本発明のような構成が必要である。反射防止特性は屈折率の異なる膜を積層することにより生じる光の干渉効果を利用している。積層数が多くなれば、光の強度は下層膜になるほど小さくなる。そこで色素添加膜をなるべく下層に配置することで、色素添加膜の反射防止の寄与が小さくなるので、反射率曲線は平坦化できる。さらに、金属膜のように反射率の高い膜を用いることで、外来光の反射を大きくすることが可能である。従って、金属膜を色素膜の上層に配

置すれば、色素膜に到達する外来光の強度が小さくなり、結果として反射防止効果への寄与が少なく、少ない 積層数で波長選択吸収特性と反射防止の両者の効果を得 ることができる。

【0017】ここで積層数とは、3層以上の積層をい う。製造上、積層数は、できるだけ少ない方が望まし い。積層数をできるだけ少なくして波長選択吸収反射防 止膜を作製するには、反射率の極端に大きな膜を用いる ことにより達成される。色素添加膜は吸収波長領域で屈 折率変化を生じ反射防止効果を低下させるが、高反射率 層より下層に配置した場合は、色素添加膜界面の反射光 の強度が非常に弱くなり、干渉光に及ぼす寄与が小さく することができる。そこで、本発明は高反射率膜として Ag, Pd, Pt, Cr, Cu, Auなどの金属膜を利 用した。さらに、金属膜は抵抗値も小さく、電磁波シー ルド膜としても機能する。また、反射率が大きく金属膜 より下層の膜へは、到達する外来光の強度が小さく、波 長選択吸収膜用の色素の耐光性をほとんど気にする必要 が無い。通常有機色素は光、特に紫外線による分解が生 じ耐光性が悪い。従来は色素として耐光性が強いが吸収 特性の悪い顔料系が用いられていた。本発明の構成を用 いれば、耐光性は悪いが吸収特性が良好である染料系を 用いることができ、波長選択吸収特性も良好で高性能な 表示装置を作成できる。

[0 0 1 8]

【発明の実施の形態】 (実施例1) 本発明の実施例として、表示装置を構成するブラウン管を作製した例を以下に示す。

to the second

【0019】図1は本発明の実施例のプラウン管1を示 す部分切欠側面図である。図2は本実施例のブラウン管 の表面処理膜の反射率(図中の曲線13に示す。)及び 透過率 (図中の曲線14に示す。) と光の波長との関係 に関する測定結果を示す図である。この高精彩プラウン 管1は内部が排気された気密性のガラス製外囲器2を有 する。この外囲器2はネック3及びネック3から連続す るコーン4とフリットガラスにより封着されるフェイス プレート5を有する。このフェイスプレート5の側壁の 外周には防爆のために金属性のテンションバンド6が巻 固されている。また、ネック3には電子ビームを放電す る電子銃7が配置されている。フェイスプレート5の内 面には電子銃7から放射されて赤色、緑色、青色に発光 するストライプ状の螢光体層及び各螢光体層の間に配置 されたストライプ状の黒色吸収層よりなる螢光体スクリ ーン8が設けられている。

【0020】ブラウン管1は、図示されない水平・垂直偏向回路等の表示制御回路,電源回路などに接続され、CRT表示装置(陰極線管表示装置)を構成する。すなわち、陰極線管表示装置においては陰極線管の電子銃7のカソード電圧により加速した電子をその通路近傍に配設したコイルに水平・垂直偏向回路から夫々水平周期の

据波形電流, 垂直周期の鋸波形電流を流すことにより走査を行い、ラスターを形成して画像表示を行っている。 加速された電子による走査線は図示しないシャドウマスクを経て蛍光スクリーン8に投射される。

【0021】このブラウン管1のフェイスプレート5の外表面は、波長選択吸収反射帯電防止膜12が設けられているのが特徴である。

【0022】次に、波長選択吸収反射帯電防止膜12の作製法を以下に示した。シリカゾル中に赤紫系色素であるアシッドレッド、青色系であるCuフタロシアニン、黄色系の色素を加え作成したコーティング溶液をブラウン管表面に160rpmでスピンコートし、60℃で5分間乾燥しフェイスプレート5上に色素含有SiO2膜9を形成した。

【0023】なお、溶液の組成は以下のようである。 【0024】SiO2:2wt% ローダミンB:0.0 5wt% Cuフタロシアニン: 0.06wt% エタ ノール:20wt% フルオレセインナトリウム:0. 02wt% 水:10wt% プロパノール:残り 次いでAg-Pd微粒子分散液を塗布し、160rpm で スピンコートし60℃で5分乾燥し、色素含有SiO2 膜9上にAg-Pd膜10を積層した。最後にシリカゾ ルを塗布し160rpm でスピンコートし60℃で5分乾 燥し、SiO2膜11を形成し、次いで20℃/min の 速度で160℃まで昇温し、160℃で15分間処理し 20℃/min の速度で室温まで降温し、フェイスプレー ト5上に波長選択吸収反射帯電防止膜12を作製した。 【0025】作製したブラウン管の表面抵抗は3500 /□で、透過率及び反射率はそれぞれ図2の曲線13, 14のような結果が得られた。透過率は450 nmが7 5%、570nmが59%、650nmが85%の選択 吸収膜が得られており、この膜の視感透過率は約85% であった。反射率は可視光領域で最大5.8%、最小値 は555nmで0.36% の平坦な反射特性を有するブ ラウン管を作成することができ、この膜の視感反射率は 0.85% であった。また、反射率曲線の微分値を計算 すると、絶対値で2以下であった。このように、色素を 添加し波長選択吸収効果を加味しても、反射率は平坦化 することができた。

【0026】ここで、吸収膜の色素濃度を変化させ表面処理膜を作製し、RGB発光スペクトル強度と透過率の値よりコントラストを計算すると、視感透過率の値が40~85%であれば効果があることが分かった。従って、視感透過率は40~85%の範囲であれば良い。ただし、視感透過率の値が40~50%では輝度が低下するので好ましくは50~85%の範囲が良い。

【0027】次に吸収膜に添加する各色素の濃度を変化させ透過率の異なる膜を作製し、同様にコントラストを計算すると450, 570, 650nmのそれぞれの透過率が $85\sim40\%$ ,  $65\sim35$ ,  $90\sim45\%$ であれ

ばコントラストが向上することがわかった。ただし、450.650 n mが75%以上、570 n mが40%以下のとき膜の思味がなくなり、画面の色パランスが取り難くなる。色素の透過率は450.570.650 n mがそれぞれ $85\sim40\%.65\sim35\%,90\sim45\%$ であれば良いが、好ましくは450.570.650 n mがそれぞれ $75\sim40\%,65\sim40\%,75\sim45\%$ が良い。

【0028】また、保護膜、導電膜、吸収膜の膜厚を変化させた膜を作製した。保護膜であるSiO2の膜厚が150nm以下、導電膜の膜厚が50nm以下、吸収膜は1200nm以下で組み合わせれば視感反射率が1%以下となることが分かった。ただし、保護膜は40nm以下で強度が若干低下し、導電膜は20nm以下で抵抗値が増加し、吸収膜は300nm以下で所定の透過率を得るために色素濃度が上昇し膜強度の低下及び色素の染み出しが生じてしまう。従って、好ましくは保護膜が150~40nm、導電膜は20~50nm、吸収膜は300~1200nmが良い。

【0029】Ag-Pdを導電膜に使用したが、その比率を変化させた膜を作製したところAg-Pdの比率によって抵抗値にほとんど変化はないが、耐薬品性に差が生じた。Ag-Pdの比率が6:4~9:1であればHc1,、NH4OHなどのような酸、アルカリいずれにも強い膜となることが分かった。ブラウン管表面は、使用環境や清掃する際に薬品性が問題になる場合がある。通常清掃の際は水や中性洗剤を用い、使用環境は事務室である。しかし、場合によっては清掃の際酸性またはアルカリ性の洗剤を用いられるときや薬品の使用が多い実験室で使用する時がある。本実施例の表面処理膜は用環境を特に限定せず、またどのような洗剤に対しても劣化することのない膜とすることができた。

【0030】なお、色素の種類は上記物質に限らず、赤紫、青、黄色に対応した波長に吸収を持つ染料及び顔料いずれでもかまわない。また、金属膜はAg-Pdのほか、Ag,Pd,Cu,Pt,Cr,Au膜を用いても同様の結果が得られた。

【0031】さらに、この様な表面処理膜を他の表示装置、例えばプラズマディスプレイに適用した。

【0032】作製した高精細プラズマディスプレイの構成は図3に示したような構造となっている。背面板15上に陰極用電極16を形成し、さらに障壁17,補助セル18,プライミング空間19から構成された表示セル20が形成されている。表示セル20にはRGBに対応する蛍光体21,22,23が塗布されている。また、これらの上層には陽極用電極24,補助陽極25が形成され前面板26により封着されている。表面処理膜27は前面板26上に形成した。表面処理膜の構成は図1のプラウン管と同様とした。

【0033】作製した髙精細プラズマディスプレイは、

選択吸収特性、反射防止特性に優れ視認性が向上した。 【0034】以上のように、本実施例の表面処理膜はプラウン管以外の表示装置にも適用できることがわかった。

【0035】(実施例2)次に図4のような最下層の色素含有SiO2膜中に有機樹脂を添加した膜を作製した。作成法は以下に示した。

【0036】シリカゾル中にアクリル樹脂、色素を添加したコーティング溶液をブラウン管表面に160rpmでスピンコートし、60℃で5分間乾燥しフェイスプレート5上に樹脂色素含有SiO2膜28を形成した。次いでAg-Pd微粒子分散液を塗布し、160rpmでスピンコートし60℃で5分乾燥し、樹脂色素含有SiO2膜28上にAg-Pd膜29を積層した。最後にSiO2膜をAg-Pd膜29上に160rpmでスピンコートし、60℃で5分間乾燥しAg-Pd膜29上にSiO2膜30を形成した。

【0037】なお、樹脂色素添加溶液の組成は以下とした。

【0038】SiO2:2wt% ローダミンB:0.0 5wt% エタノール:20wt%Cuフタロシアニ ン:0.06wt% 水:10wt% フルオレセイン ナトリウム:0.02wt% アクリル樹脂:1wt% プロパノール:残り次いで20℃/min の速度で16 0℃まで昇温し、160℃で15分間処理し20℃/min の速度で室温まで降温し、フェイスプレート5上に波 長選択吸収反射帯電防止膜31を作製した。

【0039】(実施例3)次に図5のような最下層の色素含有SiO2膜中にATO微粒子を添加した膜を作製した。作成法は以下に示した。

【0040】シリカゾル中にATO微粒子,色素を添加したコーティング溶液をブラウン管表面に160rpmでスピンコートし、60℃で5分間乾燥しフェイスプレート5上にATO色素含有SiO2膜32を形成した。次いでAg-Pd微粒子分散液を塗布し、160rpmでスピンコートし60℃で5分乾燥し、ATO色素含有SiO2膜32上にAg-Pd膜33を積層した。最後にSiO2膜をAg-Pd膜33上に160rpmでスピンコートし、60℃で5分間乾燥しAg-Pd膜33上にSiO2膜34を形成した。

【0041】なお、樹脂色素添加溶液の組成は以下とした。

【0042】SiO2:2wt% ローダミンB:0.0 5wt% エタノール:20wt%Cuフタロシアニン:0.06wt% 水:10wt% フルオレセインナトリウム:0.02wt% ATO微粒子:2wt% プロパノール:残りATO微粒子は市販のものを用い、住友大阪セメント製ASR-4を使用した。

【0043】次いで20℃/min の速度で160℃まで 昇温し、160℃で15分間処理し20℃/min の速度 で室温まで降温し、フェイスプレート5上に波長選択吸収反射帯電防止膜35を作製した。

【0044】 (比較例1) 次に比較のために図6のような最上層の $SiO_2$  膜中に色素を添加した膜を作製した。作成法は以下に示した。

【0045】シリカゾルコーティング溶液をブラウン管表面に160rpm でスピンコートし、60℃で5分間乾燥しフェイスプレート5上にSiO2膜36を形成した。次いでAg-Pd微粒子分散液を塗布し、160rpm でスピンコートし60℃で5分乾燥し、SiO2膜36上にAg-Pd膜37上に160rpm でスピンコートし、60℃で5分間乾燥することによりAg-Pd膜37上にSiO2膜38を形成した。

【0046】なお、色素添加SiO2溶液の組成は以下とした。

【0047】SiO2: 2wt% ローダミンB: 0.05wt% エタノール: 20wt%Cuフタロシアニン: 0.06wt% 水: 10wt% フルオレセインナトリウム: 0.02wt% プロパノール: 残り次いで 20% min の速度で 160% まで昇温し、 160% で 15% 間処理し 20% min の速度で室温まで降温し、フェイスプレート 5上に波長選択吸収反射帯電防止膜 39% を作製した。

【0048】 (比較例2) さらに、比較のために図7のようなAg-Pd膜中に色素を添加した膜を作製した。作成法は以下に示した。

【0049】シリカゾルコーティング溶液をブラウン管表面に160rpmでスピンコートし、60℃で5分間乾燥しフェイスプレート5上にSiO2膜40を形成した。次いで色素添加Ag-Pd微粒子分散液を塗布し、160rpmでスピンコートし60℃で5分乾燥し、SiO2膜40上にAg-Pd膜41を積層した。最後にSiO2膜を色素添加Ag-Pd膜41上に160rpmでスピンコートし、60℃で5分間乾燥し色素添加Ag-Pd膜41上にSiO2膜42を形成した。

【0050】なお、樹脂色素添加溶液の組成は以下とし た

【0051】Ag-Pd微粒子:1wt% ローダミン B:0.05wt% エタノール:20wt% Cuフ タロシアニン: 0.06wt% 水:10wt% フルオレセインナトリウム:0.02wt% プロパノール:残り

次いで20  $\mathbb{C}$  / min の速度で160  $\mathbb{C}$  まで昇温し、16 0  $\mathbb{C}$  で 15 分間処理し20  $\mathbb{C}$  / min の速度で室温まで降温し、フェイスプレート 5 上に波長選択吸収反射帯電防止版 43 を作製した。

【0052】実施例で作製した各ブラウン管表面処理膜の性能を評価した。性能評価は透過率、反射率、表面抵抗、強度、耐光性そして染みだし量の測定を行った。ここで、各性能評価試験法について、簡単に説明する。

【0053】表面抵抗は4端針あるいは2端針のプロープを用いて簡易型表面抵抗計を使用し測定した。反射率及び透過率は分光光度計を用い、積分球を使用し乱反射による影響を削除して測定した。なお、膜質はグロスメーターにより測定したところ、いずれの膜も98以上でほとんど乱反射の影響がでないことは確認しておいた。しかし、反射率の場合多少の乱反射の影響でも非常に高性能に見える場合もあり、今回は積分球測定系を使用し正確に反射率の測定を行った。

【0054】膜強度は消しゴム試験を採用した。1kg荷 重で消しゴムをこすり、膜のグロス変化が10%以上に なるまでの回数で強度とした。

【0055】耐光性は4mW/cm<sup>2</sup>の紫外線(360nm)を300時間照射し、570nmの透過率変化量を調べた。

【0056】染みだし量は、色素膜単層を基準として、 積層膜の作製後の透過率変化量を染みだし量として評価 した。なお、積層後の570nm透過率は、Ag-Pd 膜により若干色素単層より小さくなる。そこで測定は色 素単層とはいえその下層にAg-Pg膜が付いたものを 使用しこれを基準とした。染みだし量 $\Delta$ Tの計算は以下 のようにした。

【0057】 ΔT={(積層後の570nm透過率)-(色素膜単層時の570nm透過率)}/ (色素膜単層時の570nm透過率)

以上のように作製した各表面処理膜の性能評価結果は表 1に示した。

[0058]

【表1】

	表面抵抗 (Ω/□)	透過率 (%)				反射率 (%)		消しゴム試験	耐光性	染みだし型
		450nm	570nm	650nm	視感透過率	555nm	視感反射率		Δt	ΔΤ
実施例1	350	75	59	85	85	0. 36	0.85	150	5	20
実施例 2	350	67	47	72	72	0. 32	0.68	200	5	1
実施例3	350	67	47	72	72	0.35	0.78	200	2	1
比較例1	4200	65	48	71	70	2. 3	3. 8	50	50	0
比較例 2	8000000	82	78	89	86	2.8	3. 7	50	28	62

腴

【0059】実施例1~3は透過率を小さくしても、反 射率は1%以下となっておりその微分値も2以下で平坦 な反射率曲線が得られている。一方、比較例1~2は透 過率の値は小さくなっているが反射率は2%以上でその 微分値も3以上で平坦でなく反射防止特性が得られな い。この結果から色素層の配置はAg-Pdのような金 属膜の下層にすることで反射率曲線を平坦化し、反射防 止特性を良好にすることが出来ることがわかる。また、 耐光性についても表1の結果から、色素層を金属膜の下 層に配置することにより、良好に出来ることがわかる。 金属膜は反射率が高く、より多く外来光を金属膜界面で 反射する。従って、金属膜より下層の膜には外来光の透 過量が減少するため、反射率への影響、及び紫外線によ る色素の劣化を抑制することが出来る。また、実施例3 のようにAT〇微粒子が色素層に混在するとさらに耐光 性は向上する。これはAT〇微粒子が紫外線を吸収する ためであり、ATOに限らず透明で紫外線を吸収する材 料で有れば耐光性を向上することが出来る。例えばZn O, ITO, TiO2, カーボンなどがこれに相当し、 実際に混合して成膜するとその効果確認できた。ただ し、カーボンは透明でないので添加量は透過率に影響が でない程度に抑える必要がある。

【0060】次に実施例2及び3は実施例1に比べ膜強度が大きく、染みだし量が減少している。有機樹脂を添加した場合は、膜が乾燥時でも緻密になるため染みだし量は減少する。また、160℃で処理した場合は、熱硬化樹脂であるため膜の密着力は向上し、結果として可強度化できる。実施例1の場合、SiO2膜とAg-Pd膜が接合しているが、金属とSiO2は濡れが悪く接着不良を起こしやすい。一方有機樹脂を加えた実施例2では、金属とガラスの接着に用いる樹脂を添加しているために、接着不良の発生を防止することが出来る。このような樹脂はアクリルのほか、エポキシ、フェノールなども使用することが出来、実際に作製するとその効果が確認できた。

【0061】ATOを添加した実施例2は色素を酸化物 微粒子に吸着させることで染みだしを防止している。また、微粒子を添加していることで膜強度は低下するよう に考えられがちだが、実際には微粒子のサイズ及び添加

量を最適化することで、フィラーとしての効果が生じ、 膜の内部応力を緩和し、クラックの発生を防止し膜強度 を向上することができる。

【0062】以上のように、色素層を金属膜の下層に配 置する事で、反射防止特性を低下させること無く波長選 択吸収特性を加味できる。また色素層に有機樹脂や微粒 子を添加することで膜強度を向上することが出来ること がわかった。さらに、色素層を金属膜の下層に配置する ことで、色素の紫外線による劣化を防止できることもわ かった。従来は色素濃度が高くなると染料のような耐光 性の無い材料を使用すると、螢光灯から受ける紫外線で も劣化するため染料の使用が困難であり、顔料を使用す るほか手段がなかった。しかし、顔料は吸収ピークが染 料に比べプロードで波長選択吸収特性は若干悪くなって いた。本実施例のこのような耐光性の向上できるという 結果は、これまで顔料の使用を主体としていたものが染 料の使用を可能に出来るため、波長選択特性も向上でき ることを見いだし、高コントラスト化したブラウン管を 作製できることがわかった。

【0063】以上の実施例では3層構造の膜で説明したが、本発明の特徴を逸脱しない範囲内で4層構造以上の表面処理膜でもよい。その場合、以上の高反射率層と吸収膜との間に他の膜を介在する場合もある。更に色素層と表示面との間に他の膜を介在する場合もある。

【0064】以上のように、酸化物あるいは金属薄膜を積層してなる反射帯電防止膜付き高精彩表示装置において、表示装置表面に、反射率の異なる酸化物あるいは金属の膜が3層以上積層してなり、積層膜の構成が表面より数えて高反射率膜より下層に、色素を含有した吸収膜が配置されている。以上の低抵抗且つ高屈折率の薄膜により、波長選択吸収効果と反射帯電防止効果を有し、視感反射率2%以下の表面処理膜を形成し、漏洩電磁波を遮断し安全で且つ高コントラストの高精細表示装置を提供できる。

#### [0065]

【発明の効果】本発明によれば、漏洩電磁波を遮断し安全で且つ高コントラストの表示装置を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例のブラウン管の部分切欠側面

图。

【図2】本発明の実施例のブラウン管の反射率及び透過率測定結果。

【図3】本発明の実施例のプラズマディスプレイの部分 切欠側面図。

【図4】本発明の実施例の表面処理膜の構成図。

【図5】本発明の実施例の表面処理膜の構成図。

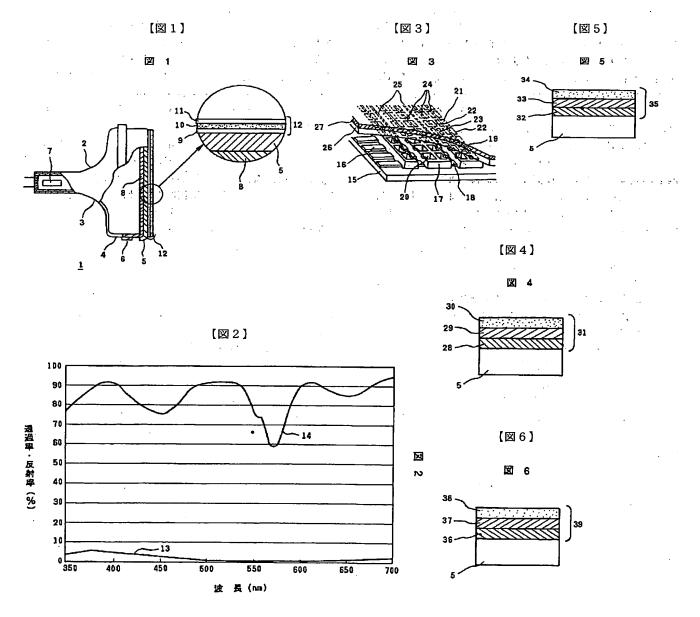
【図6】本発明の比較例の表面処理膜の構成図。

【図7】本発明の比較例の表面処理膜の構成図。

#### 【符号の説明】

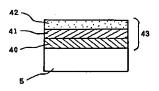
1…高精彩ブラウン管、2…外囲器、3…ネック、4…コーン、5…フェイスプレート、6…テンションバンド、7…電子銃、8…螢光体スクリーン、9…色素含有

SiOz膜、10,29,33,37…Ag-Pd膜、11…SiOz膜、12,31,35、39,43…被 長選択吸収反射帯電防止膜、13…高精彩ブラウン管の 反射率曲線、14…高精彩ブラウン管の透過率曲線、15…背面板、16…陰極、17…障壁、18…補助セル、19…プライミング用空間、20…表示セル、21…R蛍光体、22…G蛍光体、23…B蛍光体、24…表示陽極、25…補助陽極、26…前面板、27…表面 処理膜、28…樹脂色素含有SiOz膜、30,34,36,40,42…SiOz膜、32…ATO色素添加 SiOz膜、38…色素添加SiOz膜、41…色速添加Ag-Pd膜。



【図7】

図 7



#### フロントページの続き

(72)発明者 嘉本 大五郎

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 大石 知司

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 髙橋 研

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内 (72)発明者 内山 則和

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立

製作所電子デバイス事業部内

(72)発明者 三浦 清司

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立

製作所電子デバイス事業部内

(72)発明者 西沢 昌紘

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立

製作所電子デバイス事業部内

(72)発明者 東條 利雄

千葉県茂原市早野3681番地 日立デバイス

エンジニアリング株式会社内

Fターム(参考) 2K009 AA06 CC03 CC14 CC21 EE03

# THIS PAGE BLANK (UST

. .

The second of th

A COMPANY OF THE COMP

.

·